

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-147867

(43) 公開日 平成9年(1997)6月6日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | FI | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|---------------|--------|
| H 0 1 M 4/58 | | | H 0 1 M 4/58 | |
| C 0 1 G 45/00 | | | C 0 1 G 45/00 | |
| | | 53/00 | 53/00 | A |
| H 0 1 M 4/02 | | | H 0 1 M 4/02 | C |

審査請求 未請求 請求項の数28 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平8-232991

(22) 出願日 平成8年(1996)9月3日

(31) 優先権主張番号 2158242

(32) 優先日 1995年9月13日

(33) 優先権主張国 カナダ (CA)

(71) 出願人 393000537

モリ・エナジー (1990) リミテッド

カナダ国 プリティッシュコロンビア州

メープルリッジ市 スチュワート クレツ

セント 20000番地

(72) 発明者 キミング ツォング

カナダ プリティッシュコロンビア州 コ

キュートラムオースチン アベニュー 2551

(72) 発明者 アーマン ボナクダーボアー

カナダ プリティッシュコロンビア州 ノ

ースバンクーバー パークレー ロード

1038

(74) 代理人 弁理士 米澤 明 (外7名)

(54) 【発明の名称】 リチウム電池用高電圧挿入化合物

(57) 【要約】

【課題】 高い電圧が得られるリチウム電池用正極用挿入化合物を提供する。

【解決手段】 一般式 $Li_{1-x}M_zMn_{1-x-z}O_4$ で表され、スピネル状結晶構造をもち、Mが遷移金属を表し、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y < 0.33$ 、そして $0 < z < 1$ である挿入化合物である。この化合物は、 Li/Li^+ に対して4.5ボルト以上の電位で相当量のリチウムを可逆的に挿入できる。特に、MとしてはNiまたはCrが使用できる。このような電圧におけるリチウムの可逆的量は、zの値が大きくなるにしたがって、大きくなる。このような挿入化合物は高電圧リチウム電池に好適な正極材料である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $Li_{1-x}M_zMn_{2-2x}O_4$ で表されるリチウム挿入化合物において、スピネル状結晶構造をもち、Mが遷移金属を表し、xが0または0よりも大きく1未満、yが0または0よりも大きく0.33未満、zが0よりも大きく1未満の数値であり、そして電位が Li/Li^+ に対して約4.5ボルト以上であることを特徴とするリチウム挿入化合物。

【請求項2】 Mがニッケルであることを特徴とする請求項1に記載の挿入化合物。

【請求項3】 zが0.5未満であることを特徴とする請求項2に記載の挿入化合物。

【請求項4】 zが0.3以上であることを特徴とする請求項3に記載の挿入化合物。

【請求項5】 Mがクロムであることを特徴とする請求項1に記載の挿入化合物。

【請求項6】 zが0.5より大きいことを特徴とする請求項5に記載の挿入化合物。

【請求項7】 yが0.1であることを特徴とする請求項1に記載の挿入化合物。

【請求項8】 一般式 $Li_{1-x}M_zMn_{2-2x}O_4$ で表され、かつスピネル結晶構造をもつ前駆体挿入化合物からリチウムを抽出することからなることを特徴とする、請求項1に記載の挿入化合物を製造する方法。

【請求項9】 上記抽出を電気化学的に実施することを特徴とする請求項8に記載の方法。

【請求項10】 化学量論量の電解二酸化マンガン、遷移金属源およびリチウム源からなる反応体粉末を混合してから、酸素含有雰囲気中で反応体粉末混合物を加熱することによって前駆体挿入化合物を製造することを特徴とする請求項8に記載の方法。

【請求項11】 Mがニッケルで、上記遷移金属源が硝酸ニッケルまたは酸化ニッケルであることを特徴とする請求項10に記載の方法。

【請求項12】 Mがクロムで、上記遷移金属源が三酸化クロムであることを特徴とする請求項10に記載の方法。

【請求項13】 上記リチウム源が水酸化リチウムまたは炭酸リチウムであることを特徴とする請求項10に記載の方法。

【請求項14】 上記加熱を750℃～900℃の範囲で実施することを特徴とする請求項10に記載の方法。

【請求項15】 上記反応体粉末混合物の混合／加熱を2回以上行なうことを特徴とする請求項10に記載の方法。

【請求項16】 リチウム化合物負極、溶剤およびリチウム塩からなる電解質、および一般式 $Li_{1-x}M_zMn_{2-2x}O_4$ で表されるリチウム挿入化合物であって、スピネル状結晶構造をもち、Mが遷移金属を表し、xが0または0よりも大きく1未満、yが0または0よりも大

く0.33未満、zが0よりも大きく1未満の数値であり、そして電位が Li/Li^+ に対して4.5ボルト以上であるリチウム挿入化合物から構成したことを特徴とするリチウム電池。

【請求項17】 上記リチウム化合物負極が炭素質物質であることを特徴とする請求項16に記載のリチウム電池。

【請求項18】 上記リチウム塩が $LiBF_4$ であることを特徴とする請求項16に記載のリチウム電池。

10 【請求項19】 上記溶剤がエチレンカーボネートおよびジエチルカーボネートを含むことを特徴とする請求項16に記載のリチウム電池。

【請求項20】 上記溶剤がさらにエチルメチルを含むことを特徴とする請求項19に記載のリチウム電池。

【請求項21】 Mがニッケルであることを特徴とする請求項16に記載のリチウム電池。

【請求項22】 zが0.5未満であることを特徴とする請求項21に記載のリチウム電池。

20 【請求項23】 zが0.3より大きいことを特徴とする請求項21に記載のリチウム電池。

【請求項24】 Mがクロムであることを特徴とする請求項16に記載のリチウム電池。

【請求項25】 zが0.5より大きいことを特徴とする請求項24に記載のリチウム電池。

【請求項26】 yが0.1であることを特徴とする請求項16に記載のリチウム電池。

30 【請求項27】 一般式 $Li_{1-x}M_zMn_{2-2x}O_4$ で表され、かつスピネル結晶構造をもつ前駆体挿入化合物からなる前駆体正極から電気化学的にリチウムを抽出することによって電池の正極を形成したことを特徴とする請求項16に記載のリチウム電池。

【請求項28】 電池容量の一部が Li/Li^+ に対して4.5ボルトより大きな正極電位で得られるリチウム電池の正極に使用することを特徴とする請求項1に記載の挿入化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

40 【発明の属する技術分野】 本発明はリチウム挿入化合物、およびリチウム電池にこれら化合物を使用することに関する。特に、本発明はリチウム電池における高電圧正極材料として特定のリチウム遷移金属酸化物を使用することに関する。

【0002】

50 【従来の技術】 挿入化合物とは、ゲスト原子を可逆的に挿入できる固体ホストとして作用する化合物のことである。これら化合物、特にリチウム挿入化合物については、近年、先端的な高エネルギー密度電池における電極物質として使用することなどを含めて、研究が盛んに行なわれている。リチウムイオン電池として知られている新しい形式の再充電可能なリチウム電池は、最近になって

市販されるようになったリチウム挿入化合物に基づく製品である。多くの消費者向け電子用途にとって好適な再充電可能な電力源になっているこれら電池は、現在利用できる従来形の再充電可能な電池（すなわち、NiCd電池、NiMH電池や鉛酸電池）の中でも、最大のエネルギー密度（Wh/L）をもっている。さらに、リチウムイオン電池の動作電圧はほぼ3.5ボルトと十分高く、多くの電子用途では、一つの電池で十分その役割を果たすことができる。

【0003】リチウムイオン電池の場合、活性な正極および負極に対して2種類の異なる挿入化合物を使用する。リチウムは挿入の可逆性が非常にすぐれているため、これら化合物は電池サイクルが数千回もある再充電可能な電池用途ですぐれた性能を発揮する。リチウムイオン電池の場合、負極材料からリチウムが抽出される。一方、電池放電時には、同時に正極に挿入される。電池の再充電時には、逆の過程が生じる。リチウム原子は、非水系電解質に溶解したイオンとして一方の電極から他方の電極に移動、すなわち「揺動」し、これに対応して電子が電池に対して外部の回路を流れる。

【0004】最初のリチウムイオン電池の市販品は、 LiCoO_2 / 黒鉛前駆体炭素の電気化学作用に基づく3.6Vの、ソニー・エナジテック社の製品である。一方、米国特許明細書第4,702,977号に記載されているコークスや米国特許明細書第4,423,125号に記載されている純粋な黒鉛を始めとする広範囲にわたる炭素質化合物も負極材料として使用するのに好適である。また、これら以外にも、米国特許明細書第4,302,518号に記載されている LiNiO_2 や米国特許明細書第4,507,371号に記載されている LiMn_2O_4 を始めとする多数のリチウム遷移金属酸化物化合物も正極材料として使用するのに好適である。上記電池製品では、 LiBF_4 塩または LiPF_6 塩、およびエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネートなどの溶剤混合物からなる非水系電解質を使用している。同様に、これら電池に使用する塩及び／又は溶剤については数多くの選択肢が存在していることが知られている。

【0005】特に魅力のある正極材料の候補は LiMn_2O_4 である。というのは、マンガンはコバルト及び／又はニッケルよりもかなり安価なためである。 LiMn_2O_4 は、スピネル結晶組織をもつ化学量論的なリチウムマンガン酸化物である。ところが、この化学量論的な化合物は、従来構成のリチウムイオン電池の正極として使用した場合には、サイクル寿命が許容できないほど短くなることがわかった。これらサイクル寿命に関する問題は、化学量論や合成方法を変えるとある程度は解決することができる。

【0006】M. M. Thackeray等の発明者とする米国特許明細書第5,316,877号には、上記

化学量論的なスピネル LiMn_2O_4 にさらにリチウムを配合すると、容量対サイクル寿命関係が改善することが開示されている。ここでは、化合物は $\text{Li}_x\text{D}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ で示されている。ここで、DがLiで、dが0ならば、改良化合物 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ （但し、 $0 \leq x < 0.33$ ）が得られる。他の金属Dを配合しても同様な望ましい結果が得られることが示唆されているが、これら化合物が Li/Li^+ に対して約4.5ボルト以上の電気化学的挙動を示すことについては何も記載されていない。実際、電気化学的試験は Li/Li^+ に対して4.5V未満の電圧に限定されている。

【0007】1994年2月28日から3月3日間にフロリダ州ディアフィールドビーチで開催された、一次および二次電池技術およびその応用に関する第11回国際セミナーで、J. M. Tarasconは、前述の結果を、すなわち、 LiMn_2O_4 にさらにリチウムを配合することによる容量対サイクル寿命関係における改善を確認した。また、ここで発表されたサイクリックボルタノグラムから、 LiMn_2O_4 およびさらにリチウムを配合した化合物のいずれもが、 Li/Li^+ に対して約4.5ボルトおよび約4.9ボルトで小さな容量ピークを示すことがわかった。この低いほうの4.5ボルト容量は、リチウム配合量が増えるにつれて、低下した。また、高いほうの4.9ボルト容量は、リチウム配合量が増すにつれて、高くなった。また、約4.5ボルト以上の電圧で若干の容量が認められ、この容量はリチウム配合量が増すにつれて高くなったが、依然として非常に低かった。上記化合物の有効容量が4.5ボルト未満の電圧で得られ、これが電池試験を4.5ボルト未満の電圧で行なった理由と考えられる。また、上記の発表では、ニッケル置換化合物やクロム置換化合物については全く触れられていない。また、これら化合物において約4.5ボルト以上の電圧で相当高い容量が得られる可能性についても何も言及がない。

【0008】同じ著者、すなわちJ. M. Tarasconなどが、J. Electrochem. Soc., 138, 10, (1991), 2859に発表した別な論文では、 LiMn_2O_4 およびこれの各種置換化合物の電気化学的特性が検討されている。検討対象化合物には、化合物 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ （ $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ とも表記されている）（ただし、yは0.4以下の数値である）が含まれていた。ところが、 Li/Li^+ に対して約4.5ボルト以上の電圧では電気化学的試験を行っていない。上記文献には、これらニッケル含有化合物のリチウム容量は、ニッケル含有量が増えるにつれて、低下したとある。したがって、これらニッケル含有化合物は電池に使用するのには不向きであることがわかる。

【0009】リチウム電池への適用を目的として、多くの置換 LiMn_2O_4 スピネル挿入化合物が報告されている。また、ニッケル及び／又はクロム置換 LiMn_2O_4

スピネル挿入化合物について多くのことがいわれている。例えば、特開平4-141954号公報において、松下は LiMn_2O_4 の1モルについて0.2モル以下の遷移金属で置換した、Ni置換化合物およびCr置換化合物について報告している。しかし、ここでも同様に、電気化学的試験電圧は4.5ボルト未満に制限されている。また、W. Baachenなどは、Journal of Power Source, 43-44, (1993), 539-546 において、 LiMn_2O_4 の1モルにおけるマンガンをもつ1個のクロム原子で置換できることを明らかにしている。ここでも同様に、電気化学的試験は、 Li/Li^+ に対してわずか3.8ボルト未満に制限している。さらに、米国特許明細書第5,084,366号において、Y. Toyoguchiは適正なクロム置換によってサイクル特性が向上することを証明しているが、ここでも同様に、電気化学的試験電圧は、 Li/Li^+ に対して4.5ボルト以下にのみ行っている。

【0010】歴史的にみて、リチウムに対して比較的高い電圧で挿入化合物を電気化学的に評価することを妨害している要因は、電解質の安定性である。ところが、この点でも、進展があり、例えば、米国特許明細書第5,192,629号には、約5ボルト以下で耐酸化性である $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、正極からなるリチウムイオン電池に使用するのに好適な非水系電解質が開示されている。

【0011】高い電圧で安定な電解質の有用性は、 Li/Li^+ に対して4.5ボルト以上で使用可能な容量を出力するリチウム挿入化合物は、研究がより簡単であるだけでなく、市販できる電池に適用できると考えられる。例えば、カナダ特許出願第2,102,738号明細書には、逆スピネル構造をもつ同族群のリチウム挿入化合物が、予想だにしないことだが、無理のない充放電率で利用できる、かなり高い電圧容量を示すことが開示されている。これら逆スピネル化合物の場合、化学量論が上記の遷移金属置換 LiMn_2O_4 化合物と同様であるが、結晶構造はスピネル構造とはかなり相違している。

【0012】置換 LiMn_2O_4 スピネル化合物の大半について、現在までに電気化学的特性が広範に研究されているにもかかわらず、リチウムに対して4.5ボルト以上では依然として解明されていないように考えられる。実際、これら化合物を、このような高い電圧範囲で動作するリチウム電池に使用することは表面上は考えられていない。歴史的にみて、安定な高電圧電解質が存在しないことを要因とする問題、あるいはより低い電圧において現在認められる否定的な容量を要因とする問題が、4.5ボルト以上の電圧は実施不可能であるという傾向に拍車をかけている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】従来のリチウム電池比べて、リチウムに対して高電圧が得られる正極用活物質として使用するリチウムの挿入化合物、およびそれを用

いた再充電可能なリチウム電池を提供することを課題とするものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】予期しなかったことだが、本発明者は Li/Li^+ に対して4.5ボルト以上においても、ある種の遷移金属置換 LiMn_2O_4 スピネル挿入化合物が実質的に使用できる可逆的リチウム容量をもつことができることを発見した。例えば、本発明者は、Ni含有量が増加しても、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ のリチウム容量が見掛け上は低下しないかわりに、広く使用されている材料である LiMn_2O_4 よりも高い電圧(Li/Li^+ に対して4.5ボルト以上の電圧)で実現できることを見いだした。すなわち、エネルギー密度の点からみた場合、電池材料としてはそれほど好ましくはないが、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ はより高い電圧の電池を提供できる可能性があるため、実際には好ましい電池材料である。

【0015】このように、本発明の第1の実施態様は、 Li/Li^+ に対して4.5ボルト以上の電圧で使用可能な可逆的リチウム容量をもつ遷移金属置換 LiMn_2O_4 スピネル形リチウム挿入化合物に関する。これらリチウム挿入化合物は $\text{Li}_{1-x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ と表記できる。ここで、Mは置換遷移金属を表し、そしてzは0よりも大きく1未満の数値である。また、yはマンガンの相対的な「不足量」を表し、これに対応してリチウムの「過剰量」を表す数値で、0または0より大きく0.3未満である。そして、xは0または0より大きく1未満である。このリチウム挿入化合物の電位は Li/Li^+ に対して約4.5ボルト以上である。従って、 Li/Li^+ に対して約4.5ボルト以上の電位でリチウムを可逆的に挿入できる。遷移金属置換及び/又は低リチウム含有量の結果として、リチウム挿入化合物は必ずしも理想的なスピネル結晶構造をもつ必要はない。とはいっても、リチウム挿入化合物の結晶構造はスピネルに類似した構造、すなわち、スピネル状か、変形スピネル構造である。とくに、Mは、zの値が約0.5に対してニッケルが使用できる。Mがニッケルの場合、zの値が約0.3よりも大きいならば、4.5ボルト以上の電圧で相当量のリチウムを可逆的に挿入できる。あるいは、Mとして、クロムを使用してもよい。この場合、zの値が約0.5よりも大きいならば、同様にかなりの量のリチウムを挿入できる。電池のサイクル寿命を改善するためには、「過剰量」のリチウムを含有する本発明による挿入化合物を使用することが有利である。リチウムの「過剰量」とは、yの値は約0.1とすることができる。

【0016】本発明の他の実施態様は、本発明の挿入化合物を製造する方法に関する。この方法では、一般式 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ で示され、かつスピネル結晶構造をもつ前駆体挿入化合物からリチウムを抽出することからなる。抽出操作は電気化学的に実施できる。前駆体挿

入化合物は、化学量論量の電解二酸化マンガン、遷移金属源およびリチウム源からなる反応体粉末を混合してから、酸素含有雰囲気中で反応体粉末混合物を加熱することによって生成できる。遷移金属源としては、ニッケルについては硝酸ニッケルまたは酸化ニッケルが、そしてクロムについては、三二酸化クロムが使用できる。リチウム源としては、水酸化リチウムか炭酸リチウムのいずれも使用できる。加熱実施温度は約750℃～約900℃であればよく、混合および加熱工程を2回以上実施するのが望ましい。

【0017】本発明の他の実施態様はリチウム電池に関する。一般的にいて、リチウム電池はリチウム化合物負極、溶剤およびリチウム塩からなる電解質、および本発明の挿入化合物からなる正極で構成する。言い換えれば、本発明は、 Li/Li^+ に対して約4.5ボルト以上の正極電位で電池容量の一部を得るリチウム電池の正極として上記挿入化合物を使用することに関する。本発明電池はリチウムイオン形電池であるため、リチウム化合物負極は炭素質負極である。リチウム塩としては、 $LiBF_4$ が使用でき、また溶剤としては、エチレンカーボネートおよびジエチルカーボネートからなる溶剤が使用できる。この溶剤は、さらに、炭酸エチルメチルを含有していてもよい。リチウム電池の正極を簡単に生成するには、まず、一般式 $Li_{1-x}M_xMn_{2-x}O_4$ で示され、かつスピネル結晶構造をもつ前駆体リチウム挿入化合物からなる前駆体正極で電池を構成してから、前駆体正極からリチウムを電気化学的に抽出することによって、高電圧挿入化合物正極を形成する。

【0018】

【発明の実施の形態】 $LiMn_2O_4$ は、空間群 $Fd\bar{3}m$ が8a位置にLi原子、16d位置にMn原子、そして32e位置に酸素原子をもつ理想的なスピネル構造をもつ (The International Tables for x-ray Crystallography, Volume 1, The Kynoch Press, Birmingham, England, 1969 参照)。本発明の $Li_{1-x}M_xMn_{2-x}O_4$ 化合物は、結晶構造を実質的に変えずに $LiMn_2O_4$ から誘導できる。しかし、挿入リチウムの量 (x) を変えて遷移金属MおよびLiで置換する結果、構造が理想的なスピネル構造から若干変形する。これが、 $Li_{1-x}M_xMn_{2-x}O_4$ 化合物の構造をスピネル状とした理由である。(なお、理想的なスピネル構造も、またスピネル状構造も、 $LiNiVO_4$ などのように、酸素原子は同じく32e位置にあるが、Li原子およびNi原子が16d位置の半分をランダムに占め、かつV原子が8a位置を占めている逆スピネル形構造とはかなり異なっている)。

【0019】本発明の一つの実施態様は、 Li/Li^+ に対して約4.5ボルト以上の電位で有用量の可逆的リチウム容量を示す挿入化合物に関する。クロムやニッケルなどの遷移金属で置換すると、好適な挿入化合物を得

ることができる。許容できる置換遷移金属量 (z) は、選択する遷移金属に応じて変化するものである。例えば、クロムを選択した場合、zの値は1よりも小である。ところが、ニッケルの場合には、その値は0.5までとなる。一般的にいて、zの値が大きくなる程、4.5ボルト以上で可逆的なリチウム容量が大きくなる。Mがニッケルで、zの値が約0.3よりも大きい場合、4.5ボルト以上で実現される容量は相当な量になる。同様に、Mがニッケルで、zの値が約0.5よりも大きい場合にも、4.5ボルトよりも高い電圧で実現される容量は相当な量になる。

【0020】従来と同様に、これら挿入化合物にある量 (y) のリチウムを追加配合すると、電池のサイクル性能を改善できる。yの範囲は、原子価に基づき0.33以下である。後述する実施例では、yの好ましい値は約1であった。

【0021】これら挿入化合物は、スピネル結晶構造をもつ好適な前駆体挿入化合物 $Li_{1-x}M_xMn_{2-x}O_4$ から誘導できる。これら前駆体挿入化合物は、 Li/Li^+ に対して4.5ボルト未満の電圧でリチウムを可逆的に挿入できることが知られている。前駆体挿入化合物からLiを抽出すると、組成が $x < 1$ として $Li_{1-x}M_xMn_{2-x}O_4$ になり、4.5ボルト以上でリチウムを可逆的に挿入できる。xの最大値は選択する遷移金属Mや置換量 (z) に応じて変化する。

【0022】上記前駆体挿入化合物は新規な化合物ではなく、酸素含有雰囲気中で好適な化学量論的な粉末混合物に適当な熱処理を加えることにより生成できる。後述の実施例に示すように、好適な粉末混合物は、それぞれマンガ源およびリチウム源として、電解二酸化マンガ (EMD) および水酸化リチウムまたは炭酸リチウムを含むものである。遷移金属M源としては、それぞれ、ニッケルについては硝酸ニッケルか酸化ニッケルが、そしてクロムについては三二酸化クロムが使用できる。好適な熱処理温度は、例えば、約750℃～約950℃の範囲にある。処理雰囲気は単純な空気でもよく、あるいは酸素でもよい。均質反応を確実に行なって、単相生成物を得るためには、例えば、多重加熱、混合等の工程の工夫が必要である。前駆体挿入化合物からのリチウムの抽出は、化学的手段か電気化学的手段によって実現できる。リチウムイオン電池の場合には、後者の方法が好ましく、またその場で実施できる。

【0023】一般的にいて、本発明のリチウム電池は一次電池、または再充電可能な二次電池として構成でき、電極材料として上記の挿入化合物を使用する。各種の電気化学的構成や電池形状が可能である。例えば、電池負極には、リチウム金属、リチウム合金、及び/又はリチウム挿入化合物が使用できる。また、各種の非水系電解質や水系電解質が使用できる。製品構成には、角形電池や小形コイン電池がある。

10

20

30

40

50

【0024】リチウムイオン電池製品の好ましい構成については、図1に従来の螺旋状電池として横断面図を示す。正極箔1、負極箔2、およびセパレータとして作用する、2枚の微孔性ポリオレフィンシート3を螺旋巻きにしてゼリーロール4を作成する。正極箔は、薄いアルミニウム箔に、粉末状（粒度が例えば約 $10\mu\text{m}$ ）前駆体挿入化合物、所望ならば他の粉末状正極材料、結合剤、および導電性希釈剤からなる混合物を塗布して作成する。塗布方法の代表例では、まず、適当な液体担体に結合剤を溶解してから、この溶液に加えて他の粉末状固体成分を使用して、スラリーを作成する。次に、基体箔に均一にスラリーを塗布する。その後、担体溶剤を蒸発除去する。多くの場合、このようにしてアルミニウム箔基体の両側を塗布処理してから、正極箔をカレンダー処理する。

【0025】負極箔の場合は、正極材料の代わりに粉末状（同様に粒度が例えば約 $10\mu\text{m}$ ）の炭素質挿入化合物を使用し、そして通常はアルミニウムの代わりに薄い銅箔を使用する以外は、上記と同様に作成する。また、負極箔の幅を正極箔の幅よりわずかに広くして、負極箔が常に正極箔に確実に対向するようにする。

【0026】ゼリーロール4を通常の電池缶10に挿入する。ヘッダー11およびガスケット12を使用して、電池15を密封する。所望ならば、別な安全装置をヘッダーに組み込んでもよい。また、安全口兼圧力動作式切断装置も用いることができる。図1に、このような装置の一例を示すが、細部はカナダ特許出願第2,099,657号明細書に記載されている。さらに、ヘッダー内に正特性サーミスタ（PTC）を組み込んで、電池の短絡電流能を制限することも可能である。ヘッダー11の外面を正端子として、そして電池缶10の外面を負端子として使用する正極タブ6および負極タブ7を適当に接続して、内部電極と外部端子を接続する。適当な絶縁片8および9を挿入して、内部短絡の可能性を未然に防止することができる。ヘッダー11を電池缶10にクリンプして、電池を密封する前に、適当な非水系電解質5を加えて、ゼリーロール4の微孔空間を充填する。

【0027】上記のようにして構成した電池は完全な放電状態にある。充電すると、リチウムが正極から抽出され、負極に挿入される。このように、初期充電により、その場で、高電圧挿入化合物を生成できる。

【0028】当業者ならば理解できるように、成分材料の種類や使用量は成分材料自体の特性、および所望の性能や安全性に関する条件に基づき選択する必要がある。電圧がより高い正極材料を使用する場合、安全条件は現在市販されているリチウムイオン電池よりも高くなければならない。自明なことだが、より高い正極電位で安定であるためには、選択する電解質はより大きな電圧安定性をもっていなければならない。さらに、正極電位で用いる部品もこれらの高い電圧で安定でなければなら

い。

【0029】J. M. TarasconなどがJ. Electrochem. Soc. に発表した前記論文では、ニッケル含有量が増えるにしたがって、 $\text{Li} \cdot \text{Ni} \cdot \text{Mn}_{2-x} \text{O}_4$ の可逆的リチウム容量が低下すると考えられていた。ところが、後述の実施例に示すように、ニッケル含有量が増加するのにしたがって、このリチウム容量は「失われる」のではなく、利用できなくなると考えられる。しかし、このリチウム容量は、予期しなかったことだが、いくぶん電圧が高くなると発現する。現時点では、リチウム容量の一部がなぜ表面的な電圧「シフト」として発現するのかに関する物理的な原因は明らかではない。加えて、正確な結晶構造がどんな構造であるのかが、従って、リチウム原子が正確にどこに位置しているのかが解明されていない。ところが、ニッケルおよびクロム以外の遷移金属については同様な振る舞いが予期されている。

【0030】

【実施例】以下、実施例によって本発明のいくつかの側面を説明するが、これら実施例はどのような意味においても本発明を制限するものではない。これら実施例では、実験室規模のコイン形電池を使用して、リチウム金属負極に対する高電圧挿入化合物の電気化学的特性を調べた。これらコイン形電池は、乾燥室内で従来の2350部品を使用する以外は、J. R. DahnなどがElectrochimica Acta, 38, 1179 (1993) に記載したようにして組み立てた。ステンレス鋼キャップおよび特別な耐酸化性容器で電池缶を構成するが、これらは、それぞれ、負端子および正端子として作用する。ガスケットがシールとして使用され、同時にこれによって両端子を分離した。軟鋼製円盤状スプリングおよびステンレス円盤によって、リチウム負極、セパレータおよび正極からなる積層体に機械的圧力を加えた。電池密封後に、約15バールの圧力が加わるように、円盤状スプリングを選択した。リチウム負極としては、厚さが $125\mu\text{m}$ の金属箔を使用した。微孔性ポリプロピレン膜Celgard 2502（セラニーズ社商品名）を使用してセパレータを作成した。特に断らないかぎり、電解質として、エチレンカーボネート（EC）／ジエチルカーボネート（DEC）容量比が30／70のEC／DEC溶剤混合物に溶解した1.5Mの LiBF_4 塩の溶液を使用した。

【0031】厚さが $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔に、挿入化合物粉末、導電性希釈剤としてのSuper S（Ensaagri社）カーボンブラック、およびエチレンプロピレンジエン単量体（EPDM）結合剤を含有する配合物を均一に塗布することによって正極を作製した。このためには、まず、シクロヘキサン溶剤含有スラリーを調製し、乾燥した最終電極体の2%がEPDMになるように4%のEPDMを含有する結合剤のシクロヘキサン溶液の適当な量に、それぞれ88重量部および10重量部からなる挿入化合物粉末およびカーボンブラック混合

物を添加配合した。次に、スラリー粘度がシロップ粘度になるまで、過剰のシクロヘキサンを加えた。得られたスラリーをドクターブレードコーターを使用して、上記箔に塗布した。次に、空气中室温でシクロヘキサンを蒸発により除去して、重量が約 12 mg/cm^2 の塗膜を得た。乾燥後、約 25 パールの圧力で電極を平板に挟み加圧した。次に、精密切断治具を使用して、この大きな電極体から直径が 16.2 mm の円盤状正極を切断した。塗膜の重量は約 12 mg/cm^2 であった。次に、正極を秤量し、存在する Al 箔、EPDM、およびカーボンブラック量を差し引くことによって、存在する活性挿入化合物体の重量を求めた。試験する前に、電池を $21 \pm 1^\circ\text{C}$ にサーモスタットで温度調節してから、電流安定度が $\pm 1\%$ の定電流サイクル試験機を使用して、充放電した。特に断らない限り、電流密度を $\text{C}/40$ 率と等価になるように設定した。電池電圧が 0.001 ボルト以上変化するたびにデータを記録した。

【0032】実施例 1

EMD (三井製 MnO_2 -TAD 等級 1)、 $(\text{Ni} \cdot \text{N} \cdot \text{O}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および LiOH からなる混合物を使用して、 z の値がそれぞれ 0.05、0.1、0.2、0.3 および 0.5 である一連の前駆体挿入化合物 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ を合成した。 z の値が ≤ 0.3 の試料について均質な反応生成物を得るために、まず、空气中 750°C で 4 時間混合物を熱処理した。生成物を粉砕し、再混合してから、第 2 回目の同様な熱処理をさらに 12 時間行なった。 $z = 0.4$ の試料を、第 2 回目の熱処理時間を 24 時間にした以外は同様にして、合成した。 $z = 0.5$ の試料については、第 1 回目の熱処理時間を 16 時間にし、第 2 回目の熱処理を 850°C で 12 時間行なった。これら前駆体挿入化合物はすべてスピネル結晶構造で、Ni は主に 16d 位置を占めていた。図 2 に示すように、これら一連の試料の格子定数はニッケル含有量が増えるにしたがい小さくなる。

【0033】正極としてこれら前駆体挿入化合物を使用して、既に説明したようにして、一連の実験室規模のコイン形電池を構成した。次に、各電池を 4.9 ボルトまで充電し、これによって正極からリチウムを抽出し、このサイクルを数回繰返した。図 3 に、各電池における前駆体挿入化合物 1 g 当たりの容量に対して電池電圧 (リチウム対挿入化合物) を示す。図示を明瞭にするために、電池曲線をずらして示す。すなわち、 $z = 0.5$ 、0.3、0.2、0.1 および 0.05 の試料からの電池の場合、それぞれ、曲線を +0.5、0、-0.5、-1 および -1.5 だけずらして示す。

【0034】 z の値が 0.05 と低くても、平均電圧 4.7 ボルトで概ね安定となる。約 4.5 ボルトと約 4.9 ボルトと間で有意な可逆的リチウム容量が認められる。 z の値が大きくなると、高電圧での可逆的リチウム容量が大きくなる。 z の値が 0.3 以上になると、

この容量は相当高くなり、4.5 ボルト未満では可逆的容量を越えることになる。しかし、いずれの場合も、出発組成と 4.9 ボルトにおける組成との間では全体的な可逆的容量はほぼ同じで、約 125 mAh/g である。また、この容量は LiMn_2O_4 スピネルについての可逆的な抽出可能なリチウム容量とほぼ同じである。このように、置換ニッケルの存在が、4.5 ボルト以上では電圧曲線の一部を「シフト」するものと考えられる。

【0035】それぞれ容量比が 20/30/50 の E、C、DEC および EMC の溶剤混合物に溶解した 1.5 M の LiBF_4 塩からなる電解質を使用する以外は、上記と同様にして、 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ からなる正極を使用して、別なコイン形電池を作成した。図 4 に、この電池における前駆体挿入化合物 1 g 当たりの容量に対する電圧を示す。結果は、図 1 の対応する電池と同様である。

【0036】また、同様にして $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ からなる正極を使用して、さらに別な電池を作成し、3.0 ボルトと 4.9 ボルトとの間で 21°C において $\text{C}/10$ 率の充電と 1 C 率放電とを繰り返すサイクル試験を行なった。図 5 に、この電池における容量対サイクル数の関係を示す。50 サイクル以上でも容量損失はほとんどみられない。

【0037】実施例 2

次のようにして、前駆体挿入化合物 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ を合成した。まず、空气中 900°C で 20 時間 EMD (三井製の MnO_2 -TAD 等級 1) および Li_2CO_3 粉末の混合物を熱処理することによって LiMn_2O_4 を調製した。次に、この LiMn_2O_4 生成物に Li_2CO_3 および NiO 粉末を混入してから、空气中 900°C で 20 時間熱処理した。最後に、生成物を粉砕し、再混合してから、酸素中 850°C でさらに 12 時間熱処理した。正極としてこの前駆体挿入化合物を使用して、既に述べたようにして実験室規模のコイン形電池を構成した。次に、4.8 ボルトに電池を充電し、これによって正極からリチウムを抽出し、これを数回繰返した。図 6a および図 6b は、この電池の前駆体挿入化合物 1 g 当たりの容量に対する電圧と本発明実施例 1 における $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ 試料からなる、同様なサイクル試験を行なった電池のそれとを比較して示す図である。

【0038】電圧曲線は、 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ 試料 ($y = 0$) が放電容量よりも再充電容量が大きいことを除けば、同様である。したがって、この図においてはサイクル毎に曲線が右にシフトする。再充電容量が大きいということは、場合によっては、電解質または電極材料が不可逆的に分解または劣化することを意味する。 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ 試料の結果は非常にすぐれている。

【0039】実施例 3

EMD、 Cr_2O_3 および LiOH 粉末からなる混合物を

使用して、前駆体挿入化合物 $\text{Li}_{1.1}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を合成した。空气中 800°C で 4 時間混合物を熱処理し、粉碎し、再混合してから、 900°C で 11 時間再び熱処理した。正極としてこの前駆体挿入化合物を使用して、既に述べたようにして、実験室規模のコイン形電池を構成した。次に、電池を充電し、これによって正極からリチウムを抽出してから、このサイクルを数回繰り返した。図 7 に、この電池における前駆体挿入化合物 1 g 当たりの容量に対して電圧を示す。実質的な可逆的リチウム容量は約 4.8 ボルトと約 5.2 ボルトの範囲にあるが、サイクル毎の電圧曲線の有意なシフトは認められない。これは、おそらく、これら高電圧では電解質の分解が激しいことを示していると思われる。以上の本発明実施例は、M がニッケルかクロムの場合には、 $\text{Li}_{1.1}\text{M}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 化合物はリチウムに対して実質的に有意な可逆的リチウム容量を示すことを明らかにしている。さらに、 $y > 0$ の場合には、サイクル特性が向上する。

【0040】比較例 1

EMD、 NiO および Li_2CO_3 粉末の適当な混合物を使用する以外は、本発明の実施例 2 と同様にして前駆体挿入化合物 $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を直接合成する試みを実施した。まず、空气中 900°C で 20 時間混合物を熱処理した。次に、生成物を粉碎し、再混合してから、酸素中 850°C でさらに 12 時間熱処理した。 NiO 相および Li_2MnO_3 相、および $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 化合物からなる混合物が得られた。このように、比較的純度の高い前駆体挿入化合物の調製は常に簡単とは限らない。

【0041】比較例 2

本発明の実施例 1 の $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 前駆体挿入化合物からなる正極と、容量比がそれぞれ $20/30/50$ の EC、DEC および EMC からなる溶剤混合物に溶解した 1.2M の LiPF_6 塩からなる電解質を使用して、既に説明したようにして、実験室規模のコイン形電池を構成した。次に、この電池を 4.9 ボルトに充電し、これによって正極からリチウムを抽出してから、このサイクルを一度だけ繰り返した。図 8 に、この電池における前駆体挿入化合物 1 g 当たりの容量に対する電圧を示す。非常に大きな再充電容量が認められたが、これは、上記電解質がこの用途に使用するのには不向きなことを示唆している。使用した塩を除けば、この電池は図 4 に示した電池と同様である。したがって、 LiPF_6 塩はこの用途に使用するのには不向きであると思われ

る。

【0042】以上の説明から当業者にとっては明らかなように、本発明の精神または範囲から逸脱せずに、本発明を実施するさいには、多くの改変や変更が可能である。例えば、リチウムのかわりに水素を使用した前駆体挿入化合物を合成することが可能である。この水素を加熱などによって次に除去すると、本発明の高電圧挿入化合物を合成することができ、リチウムを使用しない、一次電池にこれを使用することができる。このように、本発明の範囲は、請求項に定義した実質的要件に従って解釈すべきである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】円筒螺旋形リチウムイオン電池の好適な実施態様を示す横断面図である。

【図 2】本発明実施例 1 における一連の試料の、ニッケル含有量に対する格子定数の関係を示す図である。

【図 3】本発明の実施例 1 の一連の電池において、前駆体挿入化合物 1 グラム当たりの容量に対して電圧を示す図である。

【図 4】 1.5M の LiBF_4 /エチレンカーボネート (EC) - ジエチルカーボネート (DEC) - エチルメチルカーボネート (EMC) 電解質からなる本発明実施例 1 の電池において、 $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 正極 1 グラム当たりの容量に対する電圧を示す図である。

【図 5】本発明の実施例 1 でサイクル試験を 50 回以上行なった $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 電池の容量対サイクル数関係を示す図である。

【図 6】本発明の実施例 2 の $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 試料からなる電池、および本発明実施例 1 の $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 試料からなる電池について、前駆体挿入化合物 1 グラム当たりの容量に対する電圧を比較した図である。

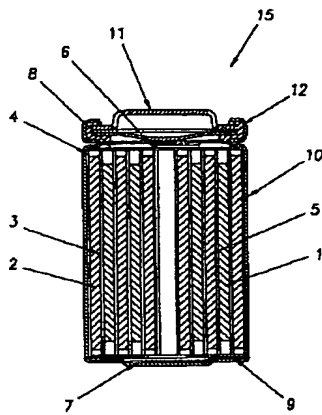
【図 7】本発明の実施例 3 の電池における、 $\text{Li}_{1.1}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の 1 グラム当たりの容量に対して電圧を示す図である。

【図 8】比較例 2 に電池における、前駆体挿入化合物 1 グラム当たりの容量に対して示した電圧を示す図である。

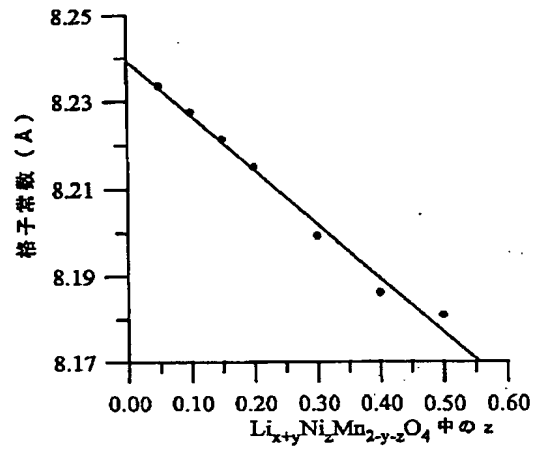
【符号の説明】

1…正極箔、2…負極箔、3…微孔性ポリオレフィンシート、4…ゼリーロール、5…非水系電解質、6…正極タブ、7…負極タブ、8、9…絶縁片、10…電池缶、11…ヘッダー、12…ガスカート、15…電池

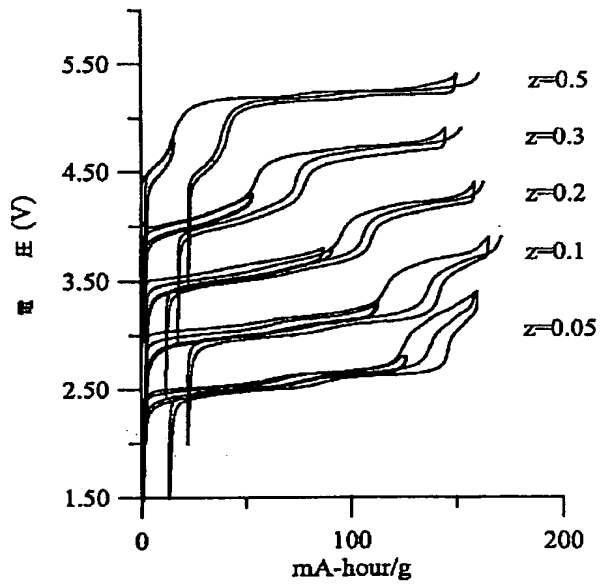
【図1】



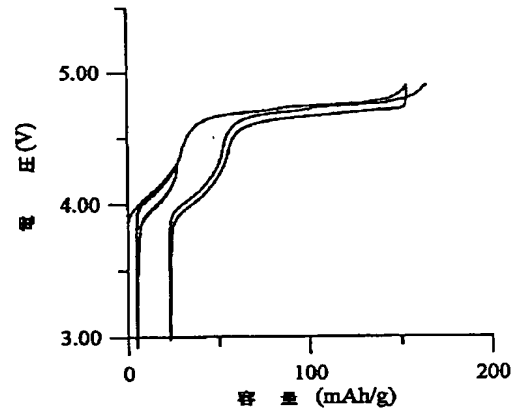
【図2】



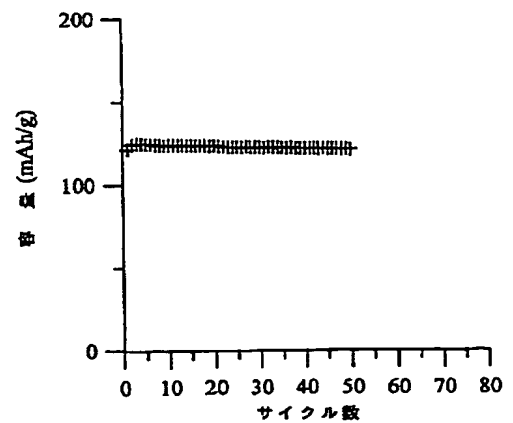
【図3】



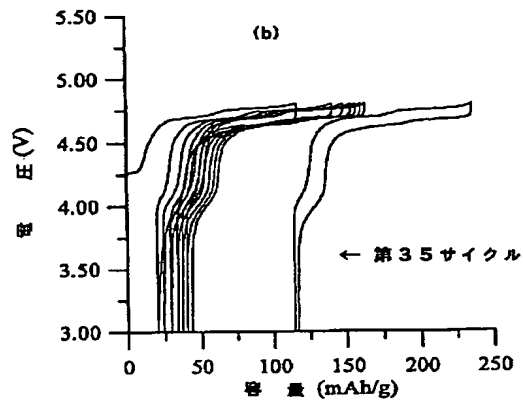
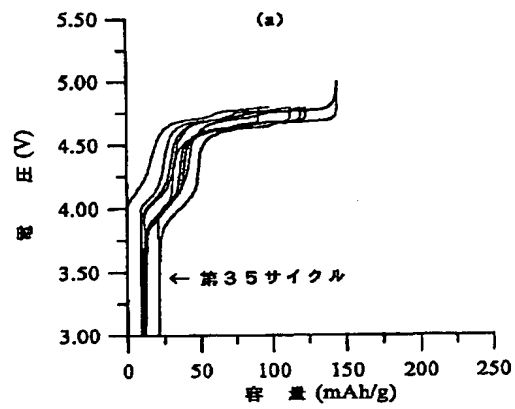
【図4】



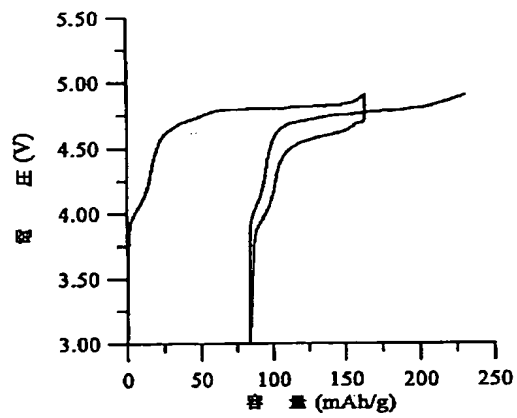
【図5】



【図6】



【図8】



【図7】

